

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Corr. US 5,998,501

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-279873

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 D 11/10  
B 4 1 J 2/01  
// C 0 8 F 230/06

識別記号

F I

C 0 9 D 11/10

C 0 8 F 230/06

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-10908

(22) 出願日 平成10年(1998) 1 月23日

(31) 優先権主張番号 特願平9-24678

(32) 優先日 平 9 (1997) 2 月 7 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目14番10号

(72) 発明者 堤 武弘

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72) 発明者 東 晃志

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72) 発明者 澤田 道隆

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 水系インクの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 印刷物の印字濃度が向上し、被印字物への定着性及び耐水性が向上し、保存安定性が向上し、且つプリンタヘッドへの焦げ付きがほとんど起こらないインクジェット記録用水系インクの製造方法の提供。

【解決手段】 水不溶性有機溶媒中に塩生成基を有するポリマーと疎水性染料を溶解して得られた溶液に、水、中和剤及び必要に応じ界面活性剤を加えてポリマー中の塩生成基をイオン化し、次いで得られた混合物を乳化した後、該乳化物から水不溶性有機溶媒を除去することにより、疎水性染料が封入されたポリマー粒子の水系分散体を含むインクを得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水不溶性有機溶媒中に塩生成基を有するポリマーと疎水性染料を溶解して得られた溶液に、水、中和剤及び必要に応じ界面活性剤を加えてポリマー中の塩生成基をイオン化し、次いで得られた混合物を乳化した後、該乳化物から水不溶性有機溶媒を除去することにより、疎水性染料が封入されたポリマー粒子の水分散体を含むインクを得ることを特徴とするインクジェット記録用水系インクの製造方法。

【請求項2】 塩生成基を有するポリマーが、下記式(1)で表されるシリコンマクロマー及びアクリルアミド又はメタクリルアミド系モノマー(但し、塩生成基を有するものは除く)からなる群から選ばれる1種又は2種以上と、塩生成基を有する重合性不飽和単量体と、これら単量体と共重合可能な単量体とをラジカル重合開始剤の存在下に共重合させて得られるビニルポリマーである請求項1記載の製造方法。



(式中、

X: 重合可能な不飽和基を示す。

Y: 2価の結合基を示す。

R: 水素原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示し、複数個のRは同一でも異なってもよい。

Z: 少なくとも約500の数平均分子量を有する1価シロキサンポリマー部分を示す。

n: 0又は1を示す。

m: 1～3の整数を示す。)

【請求項3】 塩生成基を有するポリマーの重量平均分子量が3,000～80,000の範囲である請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 疎水性染料が封入されたポリマー粒子の粒径が0.01～0.5ミクロンである請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項5】 水不溶性有機溶媒が、水への溶解度が3重量%以下の有機溶媒である請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項6】 水不溶性有機溶媒が芳香族溶媒又はハロゲン化脂肪族溶媒である請求項5記載の製造方法。

【請求項7】 疎水性染料が、C.I.ソルベント・イエロー29及び30、C.I.ソルベント・ブルー70、C.I.ソルベント・レッド18及び49、C.I.ソルベント・ブラック3、ニグロシン系の黒色染料から選ばれるものである請求項1～6のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項8】 疎水性染料の配合割合が、塩生成基を有するポリマーに対し50～200重量%である請求項1～7のいずれか一項に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、印刷物の印字濃度

が向上し、且つ被印字物への定着性及び耐水性の向上した水系インクの製造方法に関するものであり、特にインクジェット記録用水系インクとして、耐水性を一層向上させ、且つプリンターヘッドへの焦げ付きを防止した水系インクの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】インクジェット記録方法は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録部材に直接吐出、付着させて、文字や画像を得る記録方式である。インクの吐出方式としては、プリンタヘッドに圧電素子を利用した圧電式と、発熱抵抗素子のヒーターを利用した熱ジェット式とが広く用いられている。この方式に用いられるインクは、ノズルにインクが目詰まりするのを防止する為に、通常水に溶解する水溶性染料が用いられる。水溶性染料を用いる事により、インクはノズルに目詰まりし難くなるが、反面耐水性に劣るという問題や、特に熱ジェット式の場合、プリンタヘッドにおける過剰の熱により染料が酸化され、インクがプリンタヘッドに焦げ付き易いと言う問題があった。

【0003】インクジェット記録用インクの耐水性を向上させるために、インクとして顔料を用いたり(特開平4-28776号公報、同4-189876号公報、同4-359071号公報、同4-359072号公報)、非水系溶媒を用いたり(特開平4-261478号公報)、耐水性に優れた染料を用いたり(米国特許第4963189号明細書)すること等が提案されている。

【0004】しかしながら、インクとして顔料を用いると印刷物の彩度の低下を招くという問題やノズル内での目詰まりといった問題が生ずる怖れがあり、また、紙やOHPシート等の被印字物への定着性が不十分であり、印刷物としての記録保持性に問題があった。その他の提案でも未だ耐水性及び定着性の両方の特性を十分に満足したインクは得られていない。

【0005】また、ラテックスを混合し耐水性を向上させたり(特開昭55-18412号公報)、表面活性剤を用いて油性染料をポリマー中に含有させたインクを用いたり(特開昭62-95366号公報)する方法等が提案されている。

【0006】しかしながら、ラテックスを混合した場合にはプリンタヘッドで焦げ付きが激しく、やはりノズル内で目詰まりを起こすと言った問題があり、表面活性剤を用いてポリマー中に染料を含有させた場合には粒径が大きく分散体の安定性が不十分であり、更にポリマー粒子中への染料導入率が低く十分な印字濃度を発現する事が難しく、焦げ付き防止と安定性、印字濃度を十分に満足したインクは得られていない。

【0007】したがって、本発明の目的は、印刷物の印字濃度が向上し、被印字物への定着性及び耐水性が向上し、保存安定性が向上し、且つプリンタヘッドへの焦げ付きがほとんど起こらないインクジェット記録用水系イ

シロキサンポリマーの製造方法を提供する事にある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく本発明者らは鋭意検討したところ、特定の方法により得られた疎水性染料が封入されたポリマー粒子の水系分散体を含有するインクが、十分な印字濃度を発現しインクの耐水性が更に向上し、また、プリンタヘッドへの焦げ付きも抑制することができることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、水不溶性有機溶媒中に塩生成基を有するポリマーと疎水性染料を溶解して得られた溶液に、水、中和剤及び必要に応じ界面活性剤を加えてポリマー中の塩生成基をイオン化し、次いで得られた混合物を乳化した後、該乳化物から水不溶性有機溶媒を除去することにより、疎水性染料が封入されたポリマー粒子の水系分散体を含有するインクを得ることを特徴とするインクジェット記録用水系インクの製造方法を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0011】本発明に用いられる塩生成基を有するポリマーとしては、下記式(1)で表されるシリコンマクロマー及びアクリルアミド又はメタクリルアミド系モノマー(但し、塩生成基を有するものは除く)からなる群から選ばれる1種又は2種以上と、塩生成基を有する重合性不飽和単量体と、これら単量体と共重合可能な単量体とをラジカル重合開始剤の存在下に共重合させて得られるビニルポリマーが好ましい。

【0012】 $X(Y)_nSi(R)_{3-n}(Z)_m$  (1)

(式中、

X: 重合可能な不飽和基を示す。

Y: 2価の結合基を示す。

R: 水素原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示し、複数のRは同一でも異なってもよい。

Z: 少なくとも約500の数平均分子量を有する1価シロキサンポリマー部分を示す。

n: 0又は1を示す。

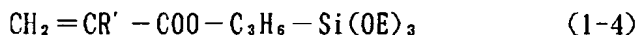
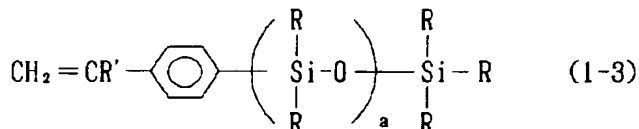
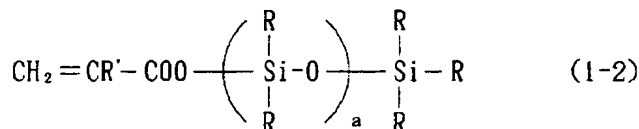
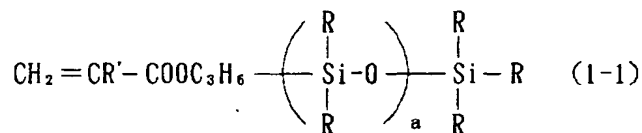
m: 1～3の整数を示す。)

本発明に用いられる上記(1)で表されるシリコンマクロマーにおいて、Xは重合可能な不飽和基を示すが、具体的には、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-$ 等の基が挙げられる。Yは2価の結合基を示すが、具体的には $-COO-$ 、 $-COOC_6H_5-$ (ここでbは1～5の数を示す)、フェニレン基等が挙げられ、 $-COOC_6H_5-$ が好ましい。Rは水素原子;メチル基、エチル基等の低級アルキル基;フェニル基等のアリール基;メトキシ基等のアルコキシ基を示すが、メチル基が好ましい。Zは少なくとも約500の数平均分子量を有する1価シロキサンポリマー部分を示すが、好ましくは数平均分子量800～5000の1価のジメチルシロキサンポリマーである。nは0または1であるが、好ましくは1である。mは1～3の整数であるが、好ましくは1である。

【0013】このようなシリコンマクロマーとしては、例えば、下記式(1-1)～(1-4)で表される化合物が挙げられる。

【0014】

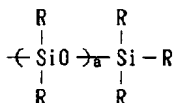
【化1】



【0015】(式中、R'は水素原子又はメチル基、Rは前記の意味を示し、複数個のRは同一でも異なってもよい。Eは下記式

【0016】

【化2】

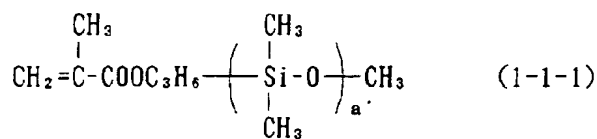


【0017】で表される基を示し、aは5~65の数を示す。)

これらの中では式(1-1)で表される化合物が好ましく、特に下記式(1-1-1)で表される構造を有するシリコンマクロマーFM-0711(チッソ(株)製)が好ましい。

【0018】

【化3】



【0019】(式中、a'は重量平均分子量が1000となる数である。)

本発明に用いられる塩生成基を有さないアクリルアミドまたはメタクリルアミド系モノマー(以下(メタ)アクリルアミド系モノマーと略記する)としては、アクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド(ダイアセトンアクリルアミド)、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジイソプロピルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、N,N-ジフェニルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-ヘキシルアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-(1-メチルウンデシル)アクリルアミド、N-イソボルニルアクリルアミド、N-ノルボルニルアクリルアミド、N-アダマンチルアクリルアミド、N-ベンジル

アクリルアミド、N-(4-メチルフェニル)メチルアクリルアミド、N-ジフェニルアクリルアミド、フタリミドメチルアクリルアミド、アクリルアミドヒドロキシ酢酸、3-アクリルアミド-3-メチルブタン酸、10-アクリルアミド-ウンデシル酸、N-(2,2,2-トリクロロ-1-ヒドロキシ)エチルアクリルアミド、N-(1,1,3,5-テトラメチル)オクチルアクリルアミド、N-(1,5-ジメチル-1-エチル)ヘキシルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-(1,1,3-トリメチル)ブチルアクリルアミド等のアクリルアミドモノマー、並びにメタクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-ジイソプロピルメタクリルア

ミド、N,N-ジブチルメタクリルアミド、N,N-ジフェニルメタクリルアミド、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N-tert-ヘキシルメタクリルアミド、N-tert-オクチルメタクリルアミド、N-(1-メチルウンデシル)メタクリルアミド、N-イソボルニルメタクリルアミド、N-ノルボルニルメタクリルアミド、N-アダマンチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-(4-メチルフェニル)メチルメタクリルアミド、N-ジフェニルメタクリルアミド、フタリミドメチルメタクリルアミド、メタクリルアミドヒドロキシ酢酸、3-メタクリルアミド-3-メチルブタン酸、10-メタクリルアミド-ウンデシル酸、N-(2,2,2-トリクロロ-1-ヒドロキシ)エチルメタクリルアミド、N-(1,1,3,5-テトラメチル)オクチルメタクリルアミド、N-(1,5-ジメチル-1-エチル)ヘキシルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-(1,1,3-トリメチル)ブチルメタクリルアミド等のメタクリルアミドモノマーが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0020】また、本発明に用いられる塩生成基を有する重合性不飽和単量体としては、カチオン性の単量体として、不飽和3級アミン含有モノマー、不飽和アンモニウム塩含有モノマー等があり、具体的には、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジンの如きモノビニルピリジン類；N,N-ジメチルアミノスチレン、N,N-ジメチルアミノメチルスチレンの如きジアルキルアミノ基を有するスチレン類；N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルメタクリレートの如きアクリル酸又はメタクリル酸のジアルキルアミノ基を有するエステル類；2-ジメチルアミノエチルビニルエーテルの如きジアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノプロピル)メタクリルアミドの如きジアルキルアミノ基を有するアクリルアミド又はメタクリルアミド類、あるいはこれらをハロゲン化アルキル（アルキル基の炭素数1から4）の如き公知の4級化剤で4級化したもの等が挙げられる。また、アニオン性の単量体としては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等があり、具

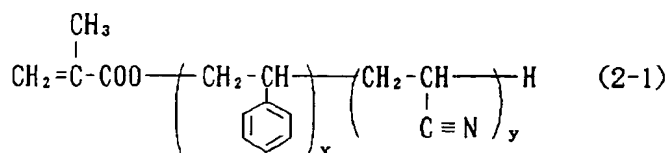
ル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等、又はそれらの無水物及び塩があり、不飽和スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロパン（メタ）アクリル酸エステル、ビス（3-スルホプロピル）-イタコン酸エステル等及びこれらの塩、その他2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸の硫酸モノエステル及びそれらの塩があり、不飽和リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス（メタアクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-（メタ）アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

【0021】本発明において用いられる上記単量体と共重合可能な単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、クロルスチレン等のスチレン系モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシル基含有アクリレート及びメタクリレート；片末端に重合性官能基を有するビニル系ポリマーからなるビニル系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するポリエステルからなるポリエステル系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するポリウレタンからなるポリウレタンマクロマー、片末端に重合性官能基を有するポリアルキルエーテルからなるポリアルキルエーテルマクロマー等が挙げられる。

【0022】本発明に用いられる、共重合可能な単量体は上記のものに限定されることなく、市販のラジカル共重合性モノマーを用いることができるが、下記式(2-1)～(2-4)で表される化合物を単独又は2種以上組み合わせ使用することが、分散体の保存安定性の点から好ましい。

【0023】

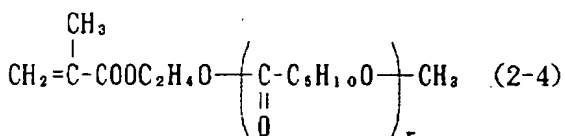
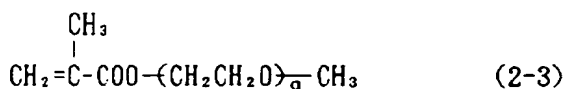
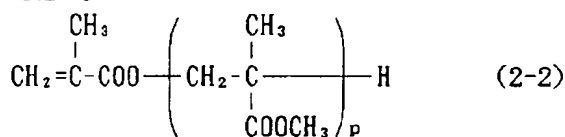
【化4】



【0024】(式中、 $x, y$  は  $x/y = 6/4 \sim 10/0$  で、重量平均分子量が 1,000~10,000となる数を示す。)

【0025】

【化5】



【0026】(式中、 $p, q, r$  は、重量平均分子量が 500~10,000となる数を示す。)

上記式(2-1)~(2-4)で表される化合物としては市販品も使用することができる。その様な化合物としては、例えば、片末端にメタクリロイルオキシ基を有するスチレン及び/又はアクリロニトリル共重合体マクロマー(東亜合成(株)製、AN-6、AS-6)、片末端にメタクリロイルオキシ基を有するメタクリル酸メチル重合体マクロマー(東亜合成(株)製、AA-6)、片末端にメタクリロイルオキシ基を有するポリオキシエチレンマクロマー(新中村化学(株)製、NKエステルM-90Gnew、同M-40Gnew、同M-20Gnew)、片末端にメタクリロイルオキシ基を有するポリエステルマクロマー(ダイセル化学工業(株)製、FM4DX)等が挙げられる。

【0027】本発明において、上記ビニルポリマーを製造する際には、上記式(1)で表されるシリコンマクロマー及び(メタ)アクリルアミド系モノマーからなる群から選ばれる1種又は2種以上を単量体全量に対して1~40重量%、塩生成基を有する重合性単量体を単量体全量に対して3~25重量%、その他の単量体を単量体全量に対して35~96重量%の割合で共重合することが好ましい。

【0028】本発明において、上記ビニルポリマーは、上記単量体を、バルク重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により重合させることにより得られるが、特に溶液重合法により製造するのが

好ましい。溶液重合法で用いる溶剤としてはエタノール、プロパノール等の脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類；ベンゼン、トルエン等の芳香族溶剤等の公知の有機溶剤を用いることが出来る。これら有機溶剤は、単独又は2種以上を組み合わせ用いることが出来る。

【0029】上記重合に用いられるラジカル重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物が好ましい。また、 $\alpha$ -ブチルペルオクチラート、ジクミルペルオキシド、ジ- $\alpha$ -ブチルペルオキシド、ジベンゾイルオキシド等の有機過酸化物を使用することもできる。これらの開始剤は、モノマー混合物に対して0.001~2.0モル%、特に0.01~1.0モル%用いるのが好ましい。

【0030】上記重合時には、更に重合連鎖移動剤を添加してもよい。使用される重合連鎖移動剤の具体例としては、例えば、オクチルメルカプタン、 $n$ -ドデシルメルカプタン、 $n$ -ドデシルメルカプタン、 $n$ -ヘキサデシルメルカプタン、 $n$ -テトラデシルメルカプタン、 $\alpha$ -テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドなどのキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタンなどの炭化水素類；及びアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコラート、タービノーレン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、ジベンテン、 $\alpha$ -メチルスチレンジイマー(2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが50重量%以上のものが好ましい)、さらに9,10-ジヒドロアントラセン、1,4-ジヒドロナフタレン、インデン、1,4-シクロヘキサジエン等の不飽和環状炭化水素化合物；キサントゲン、2,5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環化合物等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を組み合わせ使用しても良い。

【0031】重合は、通常30~100℃、好ましくは50~

80℃で1～10時間行われ、使用するラジカル重合開始剤、モノマー、溶剤の種類などにより適宜選択される。また、重合は窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。重合後、反応液から再沈殿、溶剤除去など、公知の方法により共重合体を単離することができる。また、得られた共重合体は、再沈殿を繰り返したり、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法などにより、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。

【0032】このようにして得られるビニルポリマーの重量平均分子量は3,000～80,000、好ましくは3,000～50,000であることが、プリンタヘッドの焦げ付き性や、印刷後のインクの耐久性、及び分散体の形成性の点から好ましい。

【0033】また、上記ビニルポリマーは、DSC(示差走査熱量計)により測定されるT<sub>g</sub>が圧電素子を用いたインクジェット記録方式では20℃以上であることが好ましく、熱エネルギーを用いたインクジェット記録方式では30℃以上であることが好ましく、特に圧電素子方式及び熱エネルギー方式の両方式において40℃以上150℃以下であることが好ましい。T<sub>g</sub>が上記条件の下限に満たない場合には本発明の水系インクを用いて印刷された紙を重ね置きするとインクの紙写りが起こる場合がある。

【0034】本発明において用いられる疎水性染料は、上記のようにして得られる塩生成基を有するポリマー粒子中に封入される染料であれば特に制限なく用いることができ、例えば油性染料、分散染料、直接染料、酸性染料、及び塩基性染料等を挙げることができるが、ポリマー粒子中に良好に封入されるためには油性染料及び分散染料を用いることが特に好ましい。

【0035】本発明に用いられる油性染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、C.I. ソルベント・ブラック3,7,27,29及び34；C.I. ソルベント・イエロー14,16,19,29,30,56,82,93及び162；C.I. ソルベント・レッド1,3,8,18,24,27,43,49,51,72,73,109,122,132及び218；C.I. ソルベント・バイオレット3；C.I. ソルベント・ブルー2,11,25,35及び70；C.I. ソルベント・グリーン3及び7；並びにC.I. ソルベント・オレンジ2等が挙げられる。特に好ましくは、イエローとしてC.I. ソルベント・イエロー29及び30、シアンとしてC.I. ソルベント・ブルー70、マゼンタとしてC.I. ソルベント・レッド18及び49、ブラックとしてC.I. ソルベント・ブラック3及びニグロシン系の黒色染料が挙げられる。このような染料は商業的には、Nu bian Black PC-0850、Oil Black HBB、Oil Black 860、Oil Yellow 129、Oil Yellow 105、Oil Pink 312、Oil Red 5B、Oil Scarlet 308、Vali Fast Blue 2606、Oil Blue BOS(オリエント化学(株)製)、Neopen Yellow 075、Neopen Mazenta SE1378、Neopen Blue 808、Neopen Blue FF4012、Neopen Cyan FF4238(BASF社製)がある。

【0036】本発明に用いられる分散染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、C.I. ディスパーズイエロー5,42,54,64,79,82,83,93,99,100,119,122,124,126,160,184:1,186,198,199,201,204,224及び237；C.I. ディスパーズオレンジ13,29,31:1,33,49,54,55,66,73,118,119及び163；C.I. ディスパーズレッド54,60,72,73,86,88,91,92,93,111,126,127,134,135,143,145,152,153,154,159,164,167:1,177,181,204,206,207,221,239,240,258,277,278,283,311,323,343,348,356及び362；C.I. ディスパーズバイオレット33；C.I. ディスパーズブルー56,60,73,87,113,128,143,148,154,158,165,165:1,165:2,176,183,185,197,198,201,214,224,225,257,266,267,287,354,358,365及び368；並びにC.I. ディスパーズグリーン6:1及び9等が挙げられる。

【0037】本発明に用いられる疎水性染料は、後述する合成法によって塩生成基を有するポリマー粒子中に効率よく封入される観点から、水不溶性有機溶媒に2g/リットル以上溶解することが好ましく、20～500g/リットル溶解することが更に好ましい。

【0038】また、本発明では疎水性染料と同時に各種の疎水性の安定化剤を水不溶性有機溶媒に溶解させておくことで、ポリマー中に安定化剤を封入させることも出来る。安定化剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、サリチル酸エステル系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等の紫外線吸収剤；ヒンダードフェノール系、アミン系等の1次酸化防止剤；リン系、硫黄系等の2次酸化防止剤；ヒンダードアミン系等の紫外線安定化剤等を用いることが出来る。

【0039】本発明において、塩生成基を有するポリマー粒子中に染料を封入させるには、まず、塩生成基を有するポリマー及び疎水性染料を水不溶性有機溶媒に溶解させる。この場合、水不溶性有機溶媒100重量部に対して、塩生成基を有するポリマー1～30重量部、好ましくは2～30重量部及び疎水性染料1～60重量部を溶解させることが安定性の良い水分散体を得る点から好ましい。

【0040】本発明に用いられる水不溶性有機溶媒としては、水に対する溶解度が3重量%以下のものが好ましく、具体的にはベンゼン、トルエン等の芳香族溶媒；ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族溶媒；塩化メチレン、1,1,1-トリクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化脂肪族溶媒等が挙げられる。メチルエチルケトンやアセトン等の水に対する溶解度が3重量%を超える親水性溶媒を用いた場合には後述する乳化の際に染料の結晶が析出し、安定な乳化物を得る事が困難となる。

【0041】次に、上記塩生成基を有するポリマー及び疎水性染料の水不溶性有機溶媒溶液に中和剤及び水を加え、該ポリマー中の塩生成基をイオン化する。この際、



必要に応じて界面活性剤を添加してもよい。中和剤としては塩生成基の種類に応じてそれぞれ公知の酸或いは塩基を用いればよい。酸としては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、コハク酸、グリコール酸等の有機酸が挙げられる。また、塩基としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、モノメタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の3級アミン、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられるが、上記に限定されるものではない。中和度については特に限定されないが、得られる水分散液の液性が弱塩基性～中性になるように中和することが望ましい。本発明で添加する水の量は、上記水不溶性有機溶媒 100重量部に対して 150～1000重量部であることが好ましい。

【0042】また、本発明で添加される界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、アニオン界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカン又はオレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル又はアリールエーテル硫酸エステル塩、アルキルリン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、エーテルカルボキシレート、アルキルスルホコハク酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル、及び脂肪酸塩よりなる群から選ばれる界面活性剤や、高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物、ナフテン酸塩等を用いることも出来る。好ましく用いられるアニオン界面活性剤は、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩である。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることが出来る。また、カチオン界面活性剤として、脂肪族アミン塩、第4級アンモニウム塩、スルホニウム塩、及びホスホニウム塩等を用いることが出来る。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることが出来る。また、ノニオン界面活性剤として、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル及びアルキル(ポリ)グリコシドよりなる群から選ばれる界面活性剤を用いることが出来る。好ましく用いられるノニオン界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテルである。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることが出来る。

【0043】次に上記のように塩生成基をイオン化して得られた混合物を乳化した後、該乳化物から水不溶性有機溶媒を除去するとともに、必要により所定量の水を除去して所定量の固形分濃度を有する、疎水性染料が封入されたポリマー粒子の水系分散体を得る。

【0044】本発明において、乳化は水不溶性有機溶媒を約 0.1～約 0.5ミクロン程度に分散させることが好ま

しい。本発明で用いられる乳化機としては、このような粒径の範囲に設定できれば特に限定されるものではないが、一般的な超音波乳化機、超高圧ホモジナイザー、膜乳化機等の装置が用いられ、好ましくはマイクロフルイダイザー(マイクロフルイダイザー社製)、ナノマイザー(特殊機化工業株式会社製)、超音波ホモジナイザー(日本精機製作所製)等を用いることができる。

【0045】本発明において、水不溶性有機溶媒を除去する条件は、特に限定されるものではないが、20～100℃の温度、好ましくは30～60℃の温度で蒸発させることが好ましい。この際、完全な有機溶媒の除去を行わない場合は、分散体の表面張力が低くなり、インクジェット記録用水系インクとしてにじみが大きくなる場合がある。

【0046】このようにして得られた、疎水性染料を封入したポリマー粒子の粒径は、0.01～0.5 ミクロンであることが好ましく、0.02～0.3 ミクロンであることが更に好ましい。上記粒径が0.01ミクロンに満たないとインクのにじみが発生し、0.5 ミクロンを超えると分散体の安定性を損ねる怖れがあるため、上記範囲であることが好ましい。

【0047】本発明により得られた疎水性染料が封入されたポリマー粒子の水系分散体中の疎水性染料の配合割合は、塩生成基を有するポリマーに対し、50～200 重量%が好ましく、75～150 重量%が更に好ましい。疎水性染料の封入は、例えば、高着色インクの水性相中に着色した不溶解染料結晶が存在しないことによって明白である。さらに、インクのスペクトル特性は有機溶媒に溶解した同じ染料の溶液に等価であり、着色が固形ポリマー相に封入された染料の結果であることを示す。

【0048】本発明の方法により得られる水系インクにおいては、疎水性染料が封入されたポリマー粒子の水系分散体は該インク中に固形分として1～30重量%配合されることが好ましく、2～15重量%、特に2～10重量%配合されることが更に好ましい。上記固形分の配合量が1重量%に満たないと印字濃度が不十分であり、30重量%を超えると特にインクジェットプリンタで用いるときにノズル先端でのインクの蒸発に伴う増粘や凝集が起こることによって、ヘッドの目詰まりが起こる場合があるので、上記範囲とすることが好ましい。

【0049】本発明の水系インクの製造方法は、従来より転相乳化法として知られている自己乳化性樹脂を用いる製造方法と比較し、高疎水性の染料を使用でき、疎水性染料のポリマー中への封入率も非常に高くでき、更に使用するポリマーの酸価を低く抑えて、安定性の高い分散体を得られる点で非常に優れている。

【0050】本発明の水系インクの製造方法においては、上記のようにし疎水性染料を封入したポリマー粒子の水系分散体を得た後、更に必要により従来公知の各種添加剤、例えば多価アルコール類、アミノ酸類のような

湿潤剤、分散剤、シリコン系等の消泡剤、カチオン、アニオン或いはノニオン系の各種界面活性剤等の表面張力調整剤、クロロメチルフェノール系等の防黴剤及び／又はEDTA等のキレート剤、亜硫酸塩等の酸素吸収剤を添加混合することもできる。

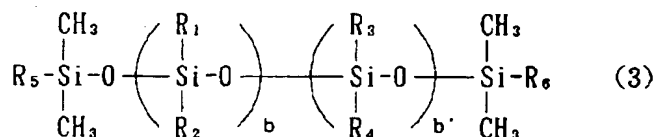
【0051】ここで、上記湿潤剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール及びポリエチレングリコール等のグリコール類；グリセリン；ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ジエチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールのエー

ル類；アセテート類；チオグリコール；N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の窒素化合物類；ジメチルスルホキシド；N-メチルグリシン、アルギニン、グルタミン酸等のアミノ酸類の1種又は2種以上を使用することが出来る。これらの湿潤剤の配合量に特に制限はないが、本発明の水系インク中に0.1~30重量%配合することができ、更に好ましくは0.1~20重量%配合することが出来る。

【0052】また、上記分散剤としては、特に制限されないが、ポリマーの水系分散体の安定性を損なわない範囲で、アニオン系、ノニオン系、カチオン系の分散剤を用いることが出来る。また、消泡剤としては特に制限されないが、下記式(3)で表される化合物を用いることが、インク調整の際における泡の発生の抑制及びインクの表面張力の調整の点から好ましい。

【0053】

【化6】



【0054】〔式中、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ は同一又は異なって、炭素数1~10のアルキル基又はアリール基を示し、 $\text{R}_5$ 及び $\text{R}_6$ は同一又は異なって、炭素数1~10のアルキル基又はアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基又はエポキシ基を示し、 $b$ 及び $b'$ は同一又は異なって、0~1000、好ましくは1~1000の整数を示す。〕

上記式(3)で表される化合物としては、例えば、信越シリコン(株)製の、KF96, 66, 69, KS68, 604, 607A, 602, 603, KM73, 73A, 73E, 72, 72A, 72C, 72F, 82F, 70, 71, 75, 80, 83A, 85, 89, 90, 68-1F, 68-2F等が挙げられる。

【0055】消泡剤の配合量に特に制限はないが、本発明のインクジェット記録用水系インク中に0~2.0重量%配合されることが好ましい。消泡剤の量が2.0重量%を超えると泡の発生は抑えられるものの、印字の際、インク内ではじきが発生し、印字品質の低下が起こる場合があるので、上記範囲とすることが好ましい。

【0056】本発明の方法により得られる水系インクは、特にインクジェットプリンタで用いたときの吐出の安定性の点から、その20℃における粘度が0.5~5cpであることが好ましく、1~3cpであることが更に好ましい。また、本発明の方法により得られる水系インクは、その20℃における表面張力が、被印字物への浸透性の点から、25~50dyn/cmであることが好ましく、30~45dyn/cmであることが更に好ましい。

【0057】本発明の方法により得られたインクジェット記録用水系インクは、非常に優れた耐水性を有し、ま

た、プリンタヘッドへの焦げ付きも防止することが出来る。

【0058】

【実施例】以下に、本発明の実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではないことは無論である。尚、例中の部及び%は特記しない限り重量基準である。

【0059】実施例1~2

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート、温度計、窒素導入管の付いた反応器に、重合溶媒としてメチルエチルケトン20部、重合性不飽和単量体として、表1の初期仕込みモノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤を仕込み、窒素ガス置換を充分行った。一方、滴下ロート中に、表1の滴下モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤とメチルエチルケトン60部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.2部を充分窒素置換を行った後に仕込んだ。窒素雰囲気下、反応容器内の混合液を攪拌しながら65℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を3時間かけて徐々に滴下した。滴下終了2時間後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.1部をメチルエチルケトン5部に溶解した溶液を加え、更に65℃で2時間、70℃で2時間熟成させることにより共重合体溶液を得た。

【0060】得られた共重合体溶液の一部を、減圧下、105℃で2時間乾燥させ、完全に溶媒を除去することによって単離し、標準物質としてポリスチレン、溶媒とし

てテトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分子量を測定したところ、重量平均分子量として約10,000であった。

【0061】上記で得られた共重合体溶液を減圧乾燥させて得られた共重合体5部に、表1に示す有機溶媒25部、及び表1に示す疎水性染料5部を加えて完全に溶解させ、表1に示す塩基の30%水溶液を2部加えて共重合体の塩生成基を一部中和し、イオン交換水300部及び界面活性剤（エマル20C、花王（株）製）の25%水溶液3部を加え、攪拌した後、マイクロフルイダイザー（マイクロフルイダイザー社製）を用いて、8500psiで30分間乳化した。得られた乳化物から減圧下、60℃で有機溶

媒を完全に除去し、更に一部の水を除去することにより濃縮し、固形分濃度が10重量%の疎水性染料封入ビニルポリマー水系分散体を得た。

【0062】得られたビニルポリマー水系分散体80部と、N-メチルグリシン10部、イオン交換水6部、界面活性剤の25%水溶液（花王（株）製エマル20C）4部、消泡剤（信越シリコン（株）製KM-71）0.01部を混合して分散液を得、この分散液を0.2ミクロンのフィルターによってろ過し、ごみ及び粗大粒子を除去して、水系インクを得た。

【0063】

【表1】

	実 施 例 1		実 施 例 2	
初期仕込み	1-ブチルメタクリレート	11部	1-ブチルメタクリレート	9部
モノマー	ポリエチレングリコールメタクリレート	3部	ポリエチレングリコールメタクリレート	3部
及び	アクリル酸	3部	アクリル酸	1部
重合連鎖	シリコンマクロマー-FM-0711	2部	シリコンマクロマー-FM-0711	2部
移動剤	スチレンアクリロニトリルマクロマー-AN-6	1部	スチレンアクリロニトリルマクロマー-AN-6	1部
	n-ドデシルメルカプタン	0.6部	ダイセトンアクリルアミド	4部
			n-ドデシルメルカプタン	0.6部
滴下	1-ブチルメタクリレート	44部	1-ブチルメタクリレート	36部
モノマー	ポリエチレングリコールメタクリレート	12部	ポリエチレングリコールメタクリレート	12部
及び	アクリル酸	12部	アクリル酸	4部
重合連鎖	シリコンマクロマー-FM-0711	8部	シリコンマクロマー-FM-0711	8部
移動剤	スチレンアクリロニトリルマクロマー-AN-6	4部	スチレンアクリロニトリルマクロマー-AN-6	4部
	n-ドデシルメルカプタン	2.4部	ダイセトンアクリルアミド	16部
			n-ドデシルメルカプタン	2.4部
有機溶剤	トルエン		1,2-ジクロロエタン	
中和塩基	アンモニア		アンモニア	
疎水性染料	Oil Yellow 129 (Solvent Yellow 19)		Neopen Mazenta SE 1378	

#### 【0064】実施例3

疎水性染料としてVali Fast Blue 2606 (Solvent Blue 70) を用いる以外は実施例1と同様にして疎水性染料封入ビニルポリマー水系分散体を得、同様に水系インクを得た。

#### 【0065】実施例4

疎水性染料としてOil Pink 312 (Solvent Red 49) を用いる以外は実施例1と同様にして疎水性染料封入ビニルポリマー水系分散体を得、同様に水系インクを得た。

#### 【0066】実施例5

疎水性染料としてOil Yellow 105 (Solvent Yellow 30) を用いる以外は実施例1と同様にして疎水性染料封入ビニルポリマー水系分散体を得、同様に水系インクを得

た。

#### 【0067】実施例6

疎水性染料としてOil Scarlet 308 (Solvent Red 18) を用いる以外は実施例1と同様にして疎水性染料封入ビニルポリマー水系分散体を得、同様に水系インクを得た。

#### 【0068】実施例7

疎水性染料としてNubian Black PC-0850（ニグロシン系黒色染料）を用いる以外は実施例1と同様にして疎水性染料封入ビニルポリマー水系分散体を得、同様に水系インクを得た。

#### 【0069】比較例1～2

通常のインクジェット記録用インクに使用されている水溶性染料を用い、以下の配合により、インクを調製し

た。

【0070】＜比較例1のインク＞

C.I.ダイレクトイエロー132	1.5%
ジエチレングリコール	7.5%
グリセリン	2.5%
イオン交換水	88.5%

＜比較例2のインク＞

C.I.アシッドレッド52	1.5%
トリエチレングリコール	10 %
1,2,6 -ヘキサントリオール	5 %
イオン交換水	83.5%

比較例3

乳化用有機溶媒としてトルエンの代わりにアセトンを用いる以外は実施例1と同様にして疎水性染料封入ビニルポリマー水系分散体を製造したところ、アセトンの除去に伴い大量の不溶解染料結晶が析出したが、そのまま実施例1と同様にして水系インクを得た。

【0071】上記実施例1～7及び比較例1～3で得られた水系インクについて、下記評価方法により物性を評価した。結果を表2に示す。

【0072】＜評価方法＞

(1) 印字濃度

印字は、市販のキャノン（株）製のマイクロバブルジェットプリンタ（型番BJ-10vL）を用いて、PPC用再生紙に

ベタ印字を行い、その光学密度をマクベス濃度計RD918（マクベス社製）で測定した。

【0073】(2) 耐水性

上記プリンタを用い、PPC用再生紙にベタ印字し、1時間以上放置した後、静水中に垂直に1時間浸漬し、そのまま垂直に引き上げた。室温にて自然乾燥させた後、同じ印字の印字濃度を上記マクベス濃度計を用いて測定し、下記式から耐水性を求めた。

耐水性(%) = 浸漬後の印字濃度 / 浸漬前の印字濃度 × 100

(3) 耐焦げ付き性

上記プリンタを用い、A4版のPPC用再生紙にベタ印字を5枚行い、その後、インクカートリッジ内の加熱部を顕微鏡によって観察し、インクの焦げ付き性の程度を下記基準にて評価した。

○：焦げの付着が認められない

△：焦げの付着がやや認められる

×：焦げの付着が認められる

(4) 平均粒径

粒径測定機としてコールターカウンターN4（コールター社製）を用い、平均粒径を測定した。

【0074】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
印字濃度	1.19	1.28	1.26	1.29	1.27	1.28	1.14	1.31	1.28	0.52
耐水性(%)	100	100	100	100	100	100	100	35	42	100
耐焦げ付き性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
平均粒径(nm)	40	37	40	45	46	45	45	—	—	150